

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B31F 5/04, C09J 171/02, 175/04, B65D 27/14</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/59808</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. November 1999 (25.11.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03150 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. Mai 1999 (07.05.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 21 769.2      14. Mai 1998 (14.05.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PÜRKNER, Eckhard [DE/DE]; Bad Harzburger Strasse 23, D-40595 Düsseldorf (DE). HOCH, Susanne [DE/DE]; Bermensfeld 13, D-46047 Oberhausen (DE). GENSCHE, Ingo [DE/DE]; Fuchs- gracht 22, D-52441 Linnich (DE). HEEMANN, Marcus [DE/DE]; Dechant-Hess-Strasse 16, D-41468 Neuss (DE). MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, ID, JP, MX, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PAPER-BASED COMPOSITES AND WET-ADHESIVE MATERIALS</b>  <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIERVERBUNDEN UND BEFEUCHTUNGSKLEBRIGEN MATERIALIEN</b>  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing paper-based composites consisting of at least two layers, according to which a water-soluble hot-melt adhesive is applied onto a first paper layer and at least a second paper layer is pasted onto the adhesive side of the first paper layer. The solubility of the hot-melt adhesive in water is at least 3 weight % at 20 °C.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde, bei dem ein wasserlöslicher Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen und mindestens eine zweite Papierlage auf der Klebstoffseite der ersten Papierlage aufkaschiert wird, wobei die Löslichkeit des Schmelzklebstoffs in Wasser bei 20°C mindestens 3 Gew.-% beträgt.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CJ	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### **Verfahren zur Herstellung von Papierverbunden und befeuchtungs- klebrigen Materialien**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde oder von befeuchtungsklebrigen Materialien unter Verwendung wasserlöslicher Schmelzklebstoffe sowie die Verwendung wasserlöslicher hochmolekularer Polymerer als Schmelzklebstoff zur Verklebung von Papier, insbesondere zur Verklebung von Hygienepapieren oder zur Herstellung von befeuchtungsklebrigen Materialien.

Hygienepapiere sollen in der Regel besonders hautfreundlich sein, d. h., sie sollen bei der Benutzung an empfindlichen Körperstellen möglichst wenig Hautirritationen hervorrufen. Neben einer Kontrolle der migrierfähigen Inhaltsstoffe der Hygienepapiere spielt zu einer Erzielung dieses Effekts in hohem Maße die subjektiv empfundene "Weichheit" oder "Sanftheit" der Hygienepapiere eine Rolle. Üblicherweise wird ein besonders weicher und sanfter Eindruck dadurch erreicht, daß das Hygienepapier aus mehreren dünnen Lagen zusammengestellt wird. Zwischen diesen einzelnen Lagen soll vom Gesichtspunkt der Anwenderfreundlichkeit jedoch eine merkliche Haftung bestehen, damit die Hygienepapiere sich bei deren Gebrauch nicht sofort in einzelne Lagen auflösen und sich damit ihre Handhabung deutlich verschlechtert. Eine weitere Tendenz im Bereich der Hygienepapiere geht jedoch dahin, die Zahl der Lagen, die zur Erzielung eines möglichst weichen Effekts notwendig sind, soweit wie möglich zu verringern. Die Herstellung und Zusammenführung mehrerer Lagen ist in der Regel kostspieliger als die Herstellung eines beispielsweise auf nur zwei Lagen reduzierten Hygienepapiers.

Um trotzdem den geforderten, samtigen Oberflächeneffekt zu erreichen, wird die Oberfläche der Hygienepapiere in der Regel durch Prägung oder andere Behandlungen, die beispielsweise die Ausrichtung der Fasern auf der Papier-

oberfläche beeinflussen, modifiziert. Versucht man nun eine Verklebung der einzelnen Lagen des Hygienepapiers mittels eines wasserlöslichen Klebstoffs zu erreichen, so bringt dies mehrere Nachteile mit sich. Beispielsweise übt Wasser als Lösemittel für den Klebstoff auf die Papieroberfläche eine nachteilige Wirkung aus. Dies drückt sich beispielsweise in Faltenbildung, Schrumpfung oder Glättung der Papieroberfläche aus. All diese Effekte haben einen nachteiligen Einfluß auf die Beschaffenheit der Oberfläche im Hinblick auf ein möglichst "samtiges" Gefühl beim Anwender.

Ähnliche Phänomene wie Faltenbildung oder Schrumpfung treten auch bei der Herstellung befechtungsklebriger Materialien, beispielsweise von Briefmarken, Briefumschlägen oder Etiketten, auf.

Weiterhin erfordert die Verwendung wasserlöslicher Klebstoffe im Laufe des Verklebungsverfahrens eine Trocknungsstufe, bei der Wasser aus dem verklebten Hygienepapier entfernt wird. Solche Trocknungsstufen sind in der Regel energieintensiv und führen zu einer Verteuerung und zeitlichen Verzögerung des Produktionsprozesses.

Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung wasserlöslicher Klebstoffe besteht außerdem darin, daß in der Regel eine längere Zeitspanne vergeht, bis die Adhäsions- und Kohäsionswerte eine ausreichende Haftung der einzelnen Papierlagen ermöglichen. Dies übt einen nachteiligen Einfluß auf die weitere Verarbeitung der verklebten Lagen aus, d. h., die verklebten Papierlagen sind in der Regel erst nach der Trocknung ausreichend mechanisch belastbar.

Eine weitere Anforderung an Klebstoffe, die zur Verklebung von Hygienepapieren eingesetzt werden besteht darin, daß die Klebstoffe möglichst vollständig wasserlöslich sein sollen. Dieses Erfordernis beruht auf der hohen Recyclingquote bei der Herstellung von Hygienepapieren, d. h. daß Produktionsabfälle möglichst direkt wieder bei der Herstellung neuer Papierlagen eingesetzt werden müssen. Hierzu ist es jedoch erforderlich, daß die Verklebung zwischen den einzelnen

Papierlagen vollständig aus einem Recycling-Faserbrei entfernt wird. Wasserunlösliche oder schlecht wasserlösliche Klebstoffbestandteile, die während der Produktion einer neuen Papierlage aus dem recycelten Fasermaterial in die Papierbahn geraten, können zu schwerwiegenden Produktionsausfällen führen. Üblicherweise bilden solche Klebstoffreste in den recycelten Papierbahnen sogenannte "Stickies", d. h. klebrige Punkte die zu einem Festkleben der Papierbahn an Walzen und ähnlichen Führungselementen für die Papierbahn führen können. Dies hat üblicherweise ein Abreißen der Papierbahn und langwierige Produktionsunterbrechungen zur Folge. Es ist daher nicht nur erforderlich, daß die Verklebung durch Wasser wieder lösbar ist und dabei zu einer Dispersion des Klebstoffs im Wasser führt, sondern der Klebstoff selbst soll vollständig in Wasser löslich sein. Dadurch wird verhindert, daß eventuell ausgetragene Klebstoffreste fein verteilt zu klebrigen Agglomeraten (Stickies) führen.

Die EP-A 0 705 895 betrifft ein Verfahren zur Verklebung von Tissue oder Nonwovens, bei dem eine Schmelzklebstoffzusammensetzung verwendet wird, die aus bis zu 60 % eines Stärkeesters, bis zu 40 % eines polaren Wachses, bis zu 50 % eines Weichmachers, bis zu 25 % eines Tackifiers und bis zu 3 % eines Antioxidans enthält. Während diese Klebstoffzusammensetzung zwar die Grunderfordernisse an einen Klebstoff zur Verklebung von Hygienepapierlagen erfüllt, sind jedoch nicht alle Bestandteile des Klebstoffs vollständig wasserlöslich. Dies kann zu den oben beschriebenen Nachteilen bei dem Recycling von solchen Hygienepapieren führen.

Es bestand also die Aufgabe, einen Schmelzklebstoff zur Verklebung von Hygienepapierlagen zur Verfügung zu stellen, der als Schmelze auftragbar ist, einen sauberen Auftrag noch in geringsten Auftragsmengen (weniger als  $0,1 \text{ g/m}^2$ ) zuläßt, eine feste, dauerhafte und schnelle Verklebung nach dem Zusammenfügen zweier zu verklebender Papierbahnen gewährleistet und außerdem vollständig wasserlöslich ist, d. h., mit Wasser in beliebiger Menge mischbar ist.

Es wurde nun gefunden, daß wasserlösliche Polymere mit einer Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde, bei dem ein wasserlöslicher Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen und mindestens eine zweite Papierlage auf der Klebstoffseite der ersten Papierlage aufkaschiert wird, wobei die Löslichkeit des Schmelzklebstoffs in Wasser bei 20°C mindestens 3 Gew.-% beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für Papierverbunde, die einer Verwendung als Hygienepapier dienen sollen. Unter "Hygienepapier" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung überwiegend in Haushalt, in Gemeinschaftseinrichtungen und zur persönlichen Hygiene verwendete Papiersorten, z. B. Haushaltstücher (Küchenkrepp), Papierhandtücher, Papiertaschentücher, Papierservietten, Toilettenpapier, Kinderwindeln und dergleichen verstanden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von Papierverbunden aus Tissue.

Unter "Tissue" wird ein besonders dünnes, weiches, überwiegend holzfreies Material, ggf. mit feiner (Trocken)Kreppung, verstanden. Das Material ist sehr saugfähig und weist in einer Einzellage in der Regel ein Flächengewicht von  $> 25 \text{ g/m}^2$  (vor der Kreppung) auf. Aus solchen Tissue-Verbunden, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, werden hauptsächlich Toilettenpapier, Papiertaschentücher oder Kosmetiktücher hergestellt.

Unter "Schmelzklebstoffen" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Klebstoffe verstanden, die bei Raumtemperatur fest sowie wenigstens weitgehend wasser- und lösemittelfrei sind. Schmelzklebstoffe werden aus der Schmelze auf die zu verklebenden Papierlagen aufgetragen und binden beim Abkühlen unter Verfestigung physikalisch ab. Als Schmelzklebstoffe sind beispielsweise organische Polymere wie Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyalkylenoxide oder Polymerisate, beispielsweise Polyacrylate, geeignet. Die Schmelzklebstoffe müssen

jedoch mindestens die oben genannten Voraussetzungen bezüglich der Wasserlöslichkeit erfüllen.

Die Begriffe "Polyacrylat" wie er im Rahmen des vorliegenden Textes benutzt wird, bezieht sich im folgenden sowohl auf Polymere oder Copolymere der Acrylsäure oder deren Derivate als auch auf Polymere oder Copolymere der Methacrylsäure oder deren Derivate.

Als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyacrylate lassen sich herstellen, indem Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Derivate von Acrylsäure oder Methacrylsäure, beispielsweise Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, jeweils alleine (im Falle der Acrylsäure oder Methacrylsäure) oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon, auf bekannte Weise, beispielsweise radikalisch oder ionisch, polymerisiert werden. Die Polymeren oder Copolymeren sollten auf jeden Fall einen Anteil an freien Säuregruppen oder deren Salzen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen aufweisen, der so hoch ist, daß das Polymere eine Wasserlöslichkeit von mindestens etwa 3 Gew.-% bei 20°C aufweist.

Beispielsweise können Rahmen der vorliegenden Erfindung als Schmelzklebstoff Polyacrylate in Form von Homopolymeren oder Copolymeren eingesetzt werden, wobei letztere neben den Acryl- oder Methacrylsäureanteilen oder deren Gemisch noch Styrol, Styrolsulfonsäure, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und/oder Butadien aufweisen.

Gegebenenfalls können noch weitere Acrylate oder Methacrylate oder deren Gemisch mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen bei der Polymerisation anwesend sein. Beispielsweise sind dies Maleinsäure, Itaconsäure, Butandiol-diacrylat, Hexandiol-diacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Propylenglycolmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Ethyldiglycolacrylat sowie sulfonsäuregruppentragende

Monomere, beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Die Polyacrylate weisen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Molekulargewicht von etwa 3.000 bis etwa 50.000 auf.

Ebenfalls zum Einsatz als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet, sind Polyester mit einem Molekulargewicht von etwa 3.000 bis etwa 50.000. So können beispielsweise Polyester verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit entsprechenden mindestens difunktionellen Säuren entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyestern geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle oder trifunktionelle Alkohole oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihrer höheren Homologen mit bis zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Rahmen der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Säuren sind Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Weiterhin als Polyolkomponente zur Herstellung der Polyester einsetzbare Polyole sind beispielsweise Diethylenglykol oder höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 100 bis etwa 22.000, beispielsweise etwa 200 bis etwa 15.000 oder etwa 300 bis etwa 10.000, insbesondere etwa 500 bis etwa 2.000.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Schmelzklebstoff einsetzbare Polyester umfassen insbesondere die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können (sofern existent) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trime-  
lithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

Die Polyester können beispielsweise Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycaprönsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls mindestens anteilsweise eingesetzt werden.

In jedem Fall müssen die Polyester jedoch eine Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C aufweisen. Die Wasserlöslichkeit kann beispielsweise durch

Verwendung geeigneter wasserlöslicher Comonomeren bei der Polyesterherstellung erreicht werden. Zur Einstellung der Wasserlöslichkeit der Polyester empfiehlt sich beispielsweise die Verwendung entsprechender sulfonierter Polycarbonsäuren, beispielsweise sulfonierter Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure, oder die Verwendung wasserlöslicher Polyetherpolyole wie Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 100, bei der Polykondensation.

Als Schmelzklebstoff eignen sich weiterhin beispielsweise Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 1.000, deren Löslichkeit in Wasser bei 20°C mindestens etwa 3 Gew.-% beträgt.

Solche Polyalkylenglykole werden in der Regel durch katalytisch unterstützte ringöffnende Polymerisation von Alkylenglykolen hergestellt.

Üblicherweise wird ausgehend von einem sogenannten Startermolekül polymerisiert. Als Startermoleküle eignen sich grundsätzlich alle Verbindungen die, gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zur Ringöffnung von Epoxidringen in der Lage sind. Beispielsweise sind dies primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole, Thiole oder Carbonsäuren.

Die Polymerisation verläuft in der Regel unter basischer Katalyse. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Polyalkylenglykole eingesetzt, wie sie durch Polymerisation von Ethylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch mit  $C_{3-12}$ -Alkylenoxiden, erhältlich sind. Der Anteil an höheren Alkylenoxiden im Polyalkylenglykol darf jedoch maximal so bemessen sein, daß die Löslichkeit in Wasser (im Rahmen des vorliegenden Textes auch: Wasserlöslichkeit) bei 20°C mindestens etwa 3 Gew.-% beträgt. Geeignet sind beispielsweise Polyethylenglykole mit einem Anteil an  $C_3$ - oder  $C_4$ -Einheiten, oder beidem, wie sie durch Copolymerisation von Ethylenoxid mit Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Gemisch erhältlich sind. Vorzugsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Polyethylenoxid

eingesetzt, wie es durch Polymerisation von Ethylenoxid erhältlich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Schmelzklebstoff Polyalkylenglykole eingesetzt, die unter Verwendung von primären, sekundären oder tertiären Alkoholen oder Gemischen aus zwei oder mehr davon als Startmoleküle hergestellt wurden.

Als Startmoleküle sind grundsätzlich alle mono- oder polyfunktionellen Alkohole oder deren Gemische geeignet, vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Polyalkylenglykole eingesetzt, die unter Verwendung eines zwei- oder dreiwertigen Alkohols, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentandiol, Hexandiol, Heptandiol, Octandiol sowie deren höheren Homologen, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit, Glucose, Sorbit, Mannit oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon als Startmolekül, hergestellt wurden.

Die Untergrenze des Molekulargewichts der als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Polyalkylenglykole wird durch die klebetechnischen Eigenschaften des Polyalkylenglykols bestimmt. Es ist in jedem Fall erforderlich, daß das Molekulargewicht so hoch ist, daß ausreichende Adhäsion und Kohäsion des Schmelzklebstoffs gegeben sind. Weiterhin sollte das Molekulargewicht so hoch sein, daß die Polyalkylenglykole keine haftklebrigen Eigenschaften mehr aufweisen.

Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Schmelzklebstoff einsetzbaren Polyalkylenglykole weisen daher in der Regel ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 1.000, beispielsweise mindestens etwa 3.000 und insbesondere mindestens etwa 6.000 auf.

Die Obergrenze für das Molekulargewicht wird in der Regel durch die Verarbeitung als Schmelzklebstoff und durch die Wasserlöslichkeit bestimmt. Dadurch ergibt es sich, daß die Obergrenze des Molekulargewichts so angelegt sein sollte, daß ein

problemloses Aufwalzen oder Versprühen des geschmolzenen Polyalkylenoxids durch übliche Düsen im Rahmen üblicher Auftragstechniken möglich ist. Weiterhin sollte das Molekulargewicht des Polyalkylenoxids nur so hoch sein, daß die geforderte Wasserlöslichkeit von etwa 3 Gew.-% eingehalten wird. Die Obergrenze des Molekulargewichts liegt daher beispielsweise bei etwa 100.000, insbesondere bei bis zu etwa 50.000.

Die Polyalkylenglykole können einzeln, d. h. als Polyadditionsprodukt mit üblicherweise bei basisch katalysierten Additionen von Alkylenoxiden an Wasser oder andere Startermoleküle entstehenden Molekulargewichtsverteilungen eingesetzt werden. Es ist jedoch ebenfalls möglich, Gemische verschiedener Polyalkylenglykole mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen einzusetzen. Weiterhin ist es möglich Polyalkylenglykole einzusetzen, die durch Addition nur einer Alkylenoxidverbindung an ein Startermolekül entstehen. Es ist jedoch ebenfalls möglich Polyalkylenglykole einzusetzen, die durch Addition verschiedener Alkylenoxide erhältlich sind. Es kann sich dabei sowohl um Block-Copolymere als auch um statistische Copolymere handeln.

Als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung können weiterhin Polyurethane mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 2.000, beispielsweise etwa 5.000 oder mehr, die eine Wasserlöslichkeit bei 20°C von mindestens 3 Gew.-% aufweisen, eingesetzt werden. Als Schmelzklebstoffe sind sowohl ionische als auch nichtionische, wasserlösliche Polyurethane geeignet.

Polyurethane, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Schmelzklebstoff einsetzbar sind, werden üblicherweise durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, vorzugsweise einem Diisocyanat, und einer Polyolkomponente, die vorzugsweise überwiegend aus Diolen besteht, hergestellt. Die Polyolkomponente kann dabei nur ein Polyol enthalten, es kann jedoch auch ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Polyolen als Polyolkomponente eingesetzt werden. Als Polyolkomponente oder zumindest als Bestandteil der Polyolkomponente sind beispielsweise Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid, besonders

geeignet.

Der Begriff "ionisch" bedeutet, daß das Polyurethan ionische oder zumindest im Rahmen einer Säure-Base Reaktion ionisierbare Gruppen als Löslichkeitsvermittler aufweist, beispielsweise Carboxylat-, Sulfonat, Phosphonat- oder Ammonium-Gruppen.

Der Begriff "nichtionisch" bedeutet entsprechend, daß das Polyurethan keine ionischen Gruppen als emulgierende Gruppen aufweist, also keine Carboxylat-, Sulfonat, Phosphonat- oder Ammonium-Gruppen. Die Wasserlöslichkeit beruht vielmehr auf den hydrophilen nichtionischen Gruppen des Polyoxyethylens -  $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_n$  -. Diese Struktureinheiten leiten sich insbesondere von dem bevorzugt als Polyolkomponente eingesetzten Polyethylenoxid ab. Unter Polyethylenoxid sind aber nicht nur Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid an Wasser oder Ethylenglykol als Startmolekül zu verstehen, sondern auch Polyadditionen von Ethylenoxid an andere zweiwertige Alkohole, z. B. Butandiol, Hexandiol oder 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan. Es können auch Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Polyethylenoxiden eingesetzt werden, die sich beispielsweise im mittleren Molekulargewicht  $M_w$  oder  $M_n$  oder in beidem unterscheiden. Es können auch Copolymere von Ethylenoxid mit höheren Alkylenoxiden, z. B. mit Propylenoxid, als Polyolkomponente verwendet werden, sofern sie genügend wasserlöslich sind, d. h., mehr als etwa 3 g in etwa 100 g Wasser bei etwa 20°C über etwa 6 Monate gelöst bleiben.

Das Polyethylenoxid in der Polyolkomponente kann bis zu 10, vorzugsweise bis zu höchstens 5, insbesondere bis zu höchstens 2 Gew.-% durch andere Diole ersetzt werden, die einen hydrophoben Rest mit einer Wasserlöslichkeit von höchstens 2 g/100 g Wasser enthalten. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich insbesondere um aliphatische oder alicyclische Strukturen mit 2 bis 44, insbesondere 6 bis 36 C-Atomen. Die Reste können auch aromatische Strukturen enthalten. Bevorzugt sind Diole mit mindestens einer primären OH-Gruppe, insbesondere 1,2- oder  $\alpha,\omega$ -Diole. Aber auch Diole mit vicinaler Stellung der OH-

Gruppen sind geeignet.

Das Polyethylenoxid in der Polyolkomponente weist vorzugsweise ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 200 bis etwa 20.000 auf, insbesondere etwa 1.000 bis etwa 15.000, beispielsweise etwa 1.550, 3.000, 6.000 oder 12.000.

Ferner können bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5% des Polyethylenglykols durch hydrophobe homopolymere Polyalkylenglykole ersetzt werden, wobei die Alkylengruppe mehr als 2, vorzugsweise 3 oder 4 C-Atome hat. Ihre Molekulargewichte betragen insbesondere 150 bis 10.000 g/mol.

Konkrete Beispiele für die hydrophoben Diole mit reinen CH-Resten und mit Ethergruppierungen sind Polypropylenglykol (PPG), Polybutylenglykol, Polytetrahydrofuran, Polybutadiendiol, hydroxylterminierte Ethylen-Butylen-Copolymere (z.B. KRATON LIQUID Polymer L-2203), hydriertes Polybutadiendiol und Alkandiole mit 4 bis 44 C-Atomen. Bevorzugte hydrophobe Diole sind Polypropylenglykol, Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 150 bis 10.000, insbesondere 200 bis 4.500, besonders bevorzugt 250 bis 1.000, sowie 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol, Dimerfettsäurediol, 1,2-Octandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Hexadecandiol, 1,2-Octadecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 4,4-Isopropylidendicyclohexanol und deren Isomerengemische, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decane und deren Isomerengemische, 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannitol, 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitol, 1,16-Hexadecandiol, Bisphenol-A sowie deren Prop- oder Ethoxylierungsprodukte oder deren Gemische, insbesondere mit bis zu 30 EO-Einheiten, und schließlich Monofettsäureester des Glycerins mit bis zu 22 C-Atomen enthaltenden Fettsäuren, z.B. Glycerinmonoester der Behensäure, Ölsäure, Stearinsäure, Myristinsäure. Natürlich können auch Mischungen aus zwei oder mehr der genannten hydrophoben Diole eingesetzt werden.

Das Polyethylenglykol kann ferner in einem Ausmaß von 0 bis 5, insbesondere 0,2 bis 2% durch höherfunktionelle Alkohole, insbesondere durch Triole ersetzt werden,

z.B. durch Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin oder deren ethoxylierte oder propoxylierte Varianten. Auch Pentaerythrit ist brauchbar. Möglich sind auch ethoxylierte oder propoxylierte Varianten von Aminen oder Aminoalkoholen, z.B. ausgehend von Ethylendiamin, Diethylentriamin, und deren höheren Homologen, beispielsweise Aminophenol, N-2-Aminoethylpiperazin.

Um besonders hochmolekulare Polyurethane zu erhalten, sollten möglichst reine Diole eingesetzt werden. Zu diesem Zweck sollte der Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen unter 500 ppm, insbesondere unter 150 ppm und vorzugsweise unter 10 ppm liegen. Außerdem sollte der Wassergehalt unter 0,5, insbesondere unter 0,1, bevorzugt unter 0,05 Gew.-% nach K. Fischer liegen.

Neben den Diolen der Polyolkomponente sind Diisocyanate wesentliche Bausteine des als Schmelzklebstoff einsetzbaren Polyurethans. Dabei handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur  $O=C=N-X-N=C=O$ , wobei X ein alipathischer, alicyclischer oder aromatischer Rest ist, vorzugsweise ein alipathischer oder alicyclischer Rest mit 4 bis 18 C-Atomen.

Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI ( $H_{12}$ -MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkylendiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanato-ethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen wie 1-Chlor-methylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat oder 3,3-Bis-

chlormethylethyl-4,4'-diphenyldiisocyanat genannt. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere einsetzbare Diisocyanate sind beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäurediisocyanat. Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-diisocyanat. Ganz besonders bevorzugt ist das Tetramethylxylolendiisocyanat (TMXDI), insbesondere das von der Fa. Cyanamid erhältliche m-TMXDI.

Zur weiteren Erhöhung des Molekulargewichts kann beispielsweise auf bekannte Weise eine Kettenverlängerung vorgenommen werden. Hierzu werden zunächst Präpolymere mit überschüssigem Diisocyanat hergestellt, die dann anschließend mit kurzkettigen Aminoalkoholen, Diolen, Diaminen oder mit Wasser unter Erhöhung des Molekulargewichts verlängert werden.

Hierzu werden zunächst Präpolymere mit überschüssigem Diisocyanat hergestellt, die dann anschließend mit kurzkettigen Diolen oder Diaminen oder mit Wasser verlängert werden. Als Kettenverlängerer seien konkret genannt:

- gesättigte und ungesättigte Glykole wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bis-hydroxymethylcyclohexan, Dioxyethoxyhydrochinon, Terephthalsäurebisglykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxyethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxymethylmercapto)-2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylen-propandiol-(1,3), 2-Methylpropandiol-(1,3), 3-Pyrrolidino-1,2-propandiol, 2-Methylenpentandiol-2,4, 3-Alkoxy-1,2-propandiol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,5-Pentandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 3-Phenoxy-1,2-propandiol, 3-Benzoyloxy-1,2-propandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 3-(4-Methoxyphenoxy)-1,2-propandiol und

Hydroxymethylbenzylalkohol;

- aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexylendiamin, Piperazin, N-Methyl-propylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophorondiamin, Dimerfettsäurediamin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenylendiamins;
- weiterhin auch Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren;
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methyl-isopropanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin sowie höhere Di- oder Tri(alkanolamine);
- aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, 1- und 2-Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoessäuren sowie die isomeren Mono- und Diaminonaphthoesäuren.

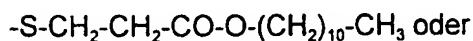
Vorzugsweise wird das Polyurethan jedoch in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden beispielsweise zunächst alle Ausgangsstoffe in Gegenwart eines organischen Lösemittels bei einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% gemischt. Die Mischung wird für ca. 1 bis 30 Stunden auf 60 bis 200 °C, insbesondere auf 80 bis 180 °C und vorzugsweise auf 100 bis 150 °C erhitzt.

Die Reaktionszeit kann durch Anwesenheit von Katalysatoren verkürzt werden.

Insbesondere sind tertiäre Amine geeignet, z.B. Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (= DABCO) Dimethylbenzylamin, Bis-dimethylaminoethylether und Bis-Methylaminomethylphenol. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylaminopyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin.

Es können auch zinnorganische Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt

werden. Darunter werden Verbindungen verstanden, die sowohl Zinn als auch einen organischen Rest enthalten, insbesondere Verbindungen, die eine oder mehrere Sn-C-Bindungen enthalten. Zu den zinnorganischen Verbindungen im weiteren Sinne zählen z.B. Salze wie Zinnoctoat und Zinnstearat. Zu den Zinnverbindungen im engeren Sinne gehören vor allem Verbindungen des vierwertigen Zinns der allgemeinen Formel  $R_{n+1}SnX_{3-n}$ , wobei n für eine Zahl von 0 bis 2 steht, R für eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe oder beides steht und X schließlich für eine Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon steht. Zweckmäßigerweise enthält R mindestens 4 C-Atome, insbesondere mindestens 8. Die Obergrenze liegt in der Regel bei 12 C-Atomen. Vorzugsweise ist X eine Sauerstoffverbindung, also ein zinnorganische Oxid, Hydroxid, Carboxylat oder ein Ester einer anorganischen Säure. X kann aber auch eine Schwefelverbindung sein, also ein zinnorganisches Sulfid, Thiolat oder ein Thiosäureester. Bei den Sn-S-Verbindungen sind vor allem Thioglykolsäureester geeignet, z.B. Verbindungen mit folgenden Resten:



Derartige Verbindungen erfüllen eine weitere Auswahlregel: Das Molekulargewicht der zinnorganischen Verbindung soll in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung über 250, insbesondere über 600 liegen.

Eine weitere bevorzugte Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn-(IV)-Carboxylate dar ( $X=O-CO-R^1$ ). Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren sind beispielsweise Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Phenyllessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie insbesondere Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure geeignet. Besonders geeignet sind beispielsweise Dibutylzinn-diacetat und -dilaurat sowie Dioctylzinn-diacetat und -dilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Dibutylzinndidodecylthiolat, Dioctylzinndioctylthiolat, Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethyl-hexylester), Octylzinn-tris-(thioglykolsäure-2-ethyl-hexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutylzinn-bis(thioethylenglykollaurat), Dibutylzinnsulfid, Dioctylzinnsulfid, Bis(tributylzinn)sulfid, Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Trioctylzinnthioethylenglykol-2-ethylhexoat sowie Dioctylzinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexylester), Bis(S,S-methoxycarbonyl ethyl)zinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexylester), Bis(S,S-acetyl-ethyl)zinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethyl-hexylester), Zinn(II)octylthiolat und Zinn(II)-thioethylenglykol-2-ethylhexoat.

Außerdem seien noch genannt: Dibutylzinndiethylat, Dihexylzinndihexylat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiethylacetylacetat, Bis(butylchlorzinn)oxid, Bis(dibutylchlorzinn)sulfid, Zinn(II)phenolat, Zinn(II)-acetylacetonat, sowie weitere  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen wie Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Benzoylacetone, Acetessigsäureethylester, Acetessigsäure-n-propylester,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenylacetessigsäureethylester und Dehydroacetessigsäure.

Der Katalysator wird vorzugsweise dem Polyol zugesetzt. Seine Menge richtet sich nach seiner Aktivität und den Reaktionsbedingungen. Sie liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyol.

Vorzugsweise wird jedoch ohne Katalysator gearbeitet. Auch das Lösemittel wird zweckmäßigerweise weggelassen. Unter "Lösemitteln" werden im Rahmen des vorliegenden Textes inerte organische flüssige Stoffe mit einem Siedepunkt von weniger als 200°C bei Normaldruck (1 bar) verstanden.

Die Umsetzung wird vorzugsweise so vorgenommen, daß das Verhältnis von OH-Gruppen in der Polyolkomponente zu NCO-Gruppen im Polyisocyanat etwa 1,0 bis etwa 2,0, insbesondere etwa 1,05 bis 1,8, beispielsweise etwa 1,1 bis 1,7 oder etwa

1,3 bis 1,6, beträgt.

Eine Möglichkeit zur Einführung von Ionenbildenden Strukturelementen ist die Reaktion von OH-terminierten Polyurethanoligomeren mit Dicarbonsäureanhydriden. Diese können insgesamt 2 bis 44, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome zwischen den Bisacylgruppen wie Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Gruppierung enthalten. Beispielsweise sind Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid und dessen Isomere, Phthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 7-Oxabicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und deren Isomere, Diglykolsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Alkenylbernsteinsäureanhydride, vorzugsweise solche deren Alkenylgruppen mehr als 2 C-Atome, insbesondere mehr als 5, besonders bevorzugt mehr als 7 C-Atome besitzen, geeignet. Konkret genannt seien: n-Octenylbernsteinsäureanhydrid, n-Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid, n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Octadenylbernsteinsäureanhydrid. Der Alkenylrest kann linear oder verzweigt aufgebaut sein. Darüber hinaus können auch Mischungen von Alkenylgruppen mit verschiedener Anzahl von C-Atomen vorkommen. Auch Gemische mehrerer Anhydride sind möglich, bevorzugt sind jedoch cyclische Anhydride.

Es ist jedoch auch möglich, einen molaren Überschuss an Isocyanaten einzusetzen, wobei NCO-terminierte Oligomere entstehen.

Im allgemeinen sind zwar NCO-Gruppen im Endprodukt unerwünscht. Sie können jedoch verwendet werden, um z.B. hydrophobe oder ionische Strukturelemente einzuführen.

Hydrophobe Strukturelemente können beispielsweise durch Reaktion von NCO-terminierten Oligomeren mit Monoolen oder monofunktionellen Aminen mit  $\geq 2$  C-Atomen, insbesondere  $\geq 6$ ,  $\geq 10$  oder  $\geq 16$  C-Atomen erhalten werden. Konkret

seien genannt: Poly-Ethylen/Butylen mit 1 OH-Gruppe, z.B. mit einem OH-Äquivalentgewicht von 3600 (Kraton L 1203) sowie 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, 9-trans-Octadecen-1-ol, 9-cis-Octadecen-1,12-diol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol, 9-cis-Eicosen-1-ol, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol, 13-cis-Docosen-1-ol, 13-trans-Docosen-1-ol. Auch die entsprechenden Fettamine sind als hydrophobierende Strukturelemente möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung ionenbildender Strukturen ist schließlich die Reaktion NCO-terminierter Oligomere mit Hydroxycarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren mit Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppierungen wie bei den Dicarbonsäureanhydriden. Als Beispiele seien genannt: Glykolsäure, Milchsäure, Capronsäure und Mandelsäure sowie Aminocapronsäure, Aminododekansäure, Glycin, Alanin und Phenylalanin.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Schmelzklebstoff ein nichtionisches Polyurethan mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 2.000 eingesetzt, insbesondere ein nichtionisches Polyurethan, das durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.000 erhältlich ist.

Der Schmelzklebstoff kann weitere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Weichmacher, rheologische Additive, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Tackifizierharze oder Pigmente (Füllstoff).

Als Tackifizier werden beispielsweise Kohlenwasserstoffharze eingesetzt, insbesondere C5- oder C9-Harze oder mit C5-Harzen modifizierte C9-Harze. Weiterhin zum Einsatz als Tackifizier geeignet sind Harze auf Basis reiner Kohlenwasserstoffmonomere, beispielsweise Harze wie sie aus der Polymerisation von Mischungen aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinyltoluol erhältlich sind. Die

genannten Kohlenwasserstoffharze können teilhydriert oder vollhydriert sein.

Ebenfalls zum Einsatz als Tackifier geeignet sind Naturharze wie Balsamharz wie es beispielsweise aus Bäumen gewonnen wird oder Tallharz, das bei der Papierherstellung anfällt. Die Naturharze können in der oben genannten Form als Tackifier eingesetzt werden, es ist jedoch ebenso möglich, die genannten Harze nach Veresterung mit entsprechenden polyfunktionellen Alkoholen als Pentaerythritester, Glycerinester, Diethylenglykolester, Triethylenglykolester oder Methylester einzusetzen.

Ebenso als Tackifier geeignet sind die Polyterpenharze. Terpene fallen bei der Trennung von Harzsäuren von deren natürlichen Lösemitteln an und lassen sich zu Polyterpenharzen polymerisieren. Ebenfalls zum Einsatz als Tackifier geeignet sind die durch Phenolmodifizierung aus Polyterpenharzen gewinnbaren Terphenolharze.

Die Zusatzstoffe können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Substanzen im Schmelzklebstoff vorliegen. Die Menge der Zusatzstoffe sollte etwa 20 Gew.-% (bezogen auf den Gesamten Schmelzklebstoff) nicht überschreiten. Geeignet sind beispielsweise Mengen von etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-%, oder etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden beispielsweise etwa 2, 3, 4, 5, 7 oder 9 Gew.-% Zusatzstoffe eingesetzt.

Vorteilhafterweise weist das Polyalkylenglykol eine Schmelzviskosität von nicht mehr als 20.000 mPas (Brookfield Thermosel, Spindel 27, 180 °C) auf. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt jedoch die Schmelzviskosität unter diesem Wert, beispielsweise bei etwa 1.000 mPas bis etwa 10.000 mPas, beispielsweise etwa 2.000 bis etwa 8.000 mPas. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise bei etwa 5.000 bis 6.000 mPas bei einer Schmelztemperatur von etwa 150 °C (Brookfield Thermosel, Spindel 27) erzielen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommenden Schmelzklebstoffe sollen in der Regel eine Viskosität aufweisen, die es erlaubt die Schmelzklebstoffe im Rahmen üblicher Auftragsverfahren einzusetzen. Vorteilhafterweise weisen die Schmelzklebstoffe daher eine Viskosität (Brookfield Thermosell, Spindel 27) auf, die in einem Bereich von etwa 400 mPas bei 100°C bis zu etwa 20.000 mPas bei etwa 180°C liegt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Schmelzklebstoffe eine im oben genannten Bereich liegende Viskosität in einem Temperaturbereich von etwa 120°C bis etwa 150°C auf. Geeignete Viskositäten sind beispielsweise etwa 1.000 bis etwa 15.000 mPas oder etwa 3.000 bis etwa 8.000 mPas.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde beinhaltet in der Regel mindestens einen Verfahrensschritt, bei dem Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen wird und in einem bestimmten zeitlichen und räumlichen Abstand eine zweite Papierlage auf die erste Papierlage kaschiert wird. Damit eine ausreichende Haftung zwischen der ersten und der zweiten Papierlage entsteht, muß der Schmelzklebstoff zum Zeitpunkt des Aufkaschierens der zweiten Papierlage noch ausreichend klebrig sein, d.h., er darf noch nicht physikalisch ausgehärtet sein. Die Zeit nach dem Auftrag des Schmelzklebstoffs, in welcher der Klebstoff ausreichende Klebrigkeit zum Aufkaschieren einer zweiten Papierlage besitzt, wird im folgenden "offene Zeit" genannt. Unter "ausreichend klebrig" wird eine Klebrigkeit verstanden, die eine Verbindung zwischen den Papierlagen erzeugt, die eine Schälkraft von mehr als 0 N/cm aufweist.

Bei üblichen Maschinengeschwindigkeiten von beispielsweise bis zu 600 m/min reicht es im Allgemeinen aus, wenn der Schmelzklebstoff eine offene Zeit von etwa 0,1 bis etwa 1 Sekunden, beispielsweise etwa 0,2 bis etwa 0,5 Sekunden, aufweist. Wenn der Schmelzklebstoff erst dann eingesetzt werden soll wenn die volle Maschinengeschwindigkeit erreicht ist, ist eine offene Zeit in der oben genannten Größenordnung in der Regel ausreichend. Soll der Schmelzklebstoff jedoch beispielsweise schon während der Anlaufphase der Maschine zu einer Verbindung

von mindestens zwei Papierlagen führen, so sollte die offene Zeit einen größeren Zeitraum als den oben angegebenen umfassen. Vorteilhaft sind dann beispielsweise offene Zeiten von etwa 1 bis etwa 10 Sekunden, beispielsweise etwa 2 bis etwa 8 oder etwa 4 bis etwa 6 Sekunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Schmelzklebstoff keine haftklebrigen Eigenschaften auf, d.h., die Oberfläche des Schmelzklebstoffs ist nach dem Ende der offenen Zeit nicht mehr klebrig.

Der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende Schmelzklebstoff ist wasserlöslich, so daß sich bei 20°C mindestens eine Menge von etwa 3 Gew.-%, vollständig in Wasser löst. Unter "vollständigem Lösen" wird die Ausbildung einer im eventuell folgenden Recyclingprozeß nicht klebrigen Dispersion, bevorzugt aber einer molekulardispersen Lösung des Klebstoffs in Wasser verstanden.

Wie bereits Eingangs erwähnt, dienen die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Schmelzklebstoffe beispielsweise der Vereinfachung des Rückführung von bereits verklebten Papierlagen in den Stoffkreislauf zur Herstellung neuer Papierlagen. Hierzu werden die bereits verklebten Papierlagen in der Regel mit Wasser versetzt, das den Schmelzklebstoff auflöst und gleichzeitig einen zur weiteren Bearbeitung geeigneten Faserbrei erzeugt. Dieses Wasser weist in der Regel eine gegenüber der Umgebungstemperatur erhöhte Temperatur von beispielsweise etwa 25 bis etwa 80°C auf. In diesem Zusammenhang kann es vorkommen, daß bestimmte als Schmelzklebstoff geeignete Polymere bei erhöhter Temperatur keine ausreichende Löslichkeit in Wasser mehr aufweisen. Die Eigenschaft bestimmter makromolekularer Verbindungen bei Erwärmung einer Lösung der makromolekularen Verbindungen aus derselben auszufallen nennt man im allgemeinen "obere kritische Lösungstemperatur" (upper critical solution temperature, UCST). Dieses Phänomen zeigt sich in der Regel dahingehend, daß durch die Zusammenballung von nicht mehr in Lösung befindlichen Molekülen eine sichtbare Trübung erzeugt wird.

Gleichermaßen können bestimmte makromolekulare Verbindungen auch eine "untere kritische Lösungstemperatur" (lower critical solution temperature, LCST) zeigen. Dies bedeutet, daß gelöste makromolekulare Verbindungen bei einer Verringerung der Temperatur der Lösung aus derselben ausfallen. Hierdurch wird ebenfalls eine Trübung der Lösung verursacht.

Der besseren Beobachtbarkeit wegen wird im Rahmen des vorliegenden Textes daher vom "Trübungspunkt" gesprochen, d.h., von dem Punkt an dem eine meßbare Trübung der wäßrigen Lösung des Schmelzklebstoffes zu beobachten ist. Unter dem "oberen Trübungspunkt" wird dabei sowohl die auftretende Trübung verstanden welche aus einer UCST des Schmelzklebstoffs resultiert, unter dem "unteren Trübungspunkt" eine Trübung, die auf einer LCST beruht.

Wird beispielsweise ein Schmelzklebstoff eingesetzt, der aus unterschiedlichen Polymeren besteht, und weist mindestens eines der Polymeren eine UCST und mindestens eines der Polymeren eine LCST auf, so gibt es für eine wäßrige Lösung eines solchen Schmelzklebstoffs sowohl einen unteren Trübungspunkt (verursacht durch die LCST) als auch einen oberen Trübungspunkt (verursacht durch die UCST). Die Trübungspunkte werden als Temperatur angegeben, bei der eine Lösung des Schmelzklebstoffs eine mit dem Auge wahrnehmbare Trübung zeigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der wasserlösliche Schmelzklebstoff einen oberen Trübungspunkt von mindestens etwa 60°C bei einer 0,3 Gew.-%igen Lösung des Schmelzklebstoffs auf. Vorzugsweise liegt der Trübungspunkt bei 60°C für eine 1 Gew.-%ige und insbesondere für eine 3 Gew.-%ige Lösung.

Der untere Trübungspunkt sollte vorteilhafterweise bei weniger als etwa 20°C bei einer 0,3 Gew.-%igen Lösung des Schmelzklebstoffs liegen. Vorzugsweise liegt der Trübungspunkt bei weniger als etwa 20°C für eine 1 Gew.-%ige und insbesondere für eine 3 Gew.-%ige Lösung. Beispielsweise kann der untere Trübungspunkt bei etwa 10°C oder darunter, etwa 5 °C oder etwa 3°C, für die oben genannten

Konzentrationen liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Schmelzklebstoffe eingesetzt, die im wesentlichen unbegrenzt mit Wasser mischbar sind, d.h., die bei einer Konzentration von mindestens etwa 10 Gew.-% oder mehr, beispielsweise etwa 20 Gew.-% oder etwa 50 Gew.-% oder darüber, keine Mischungslücke aufweisen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Schmelzklebstoffe sind bei Raumtemperatur in der Regel fest und wenigstens teilweise kristallin. Der Kristallisationsgrad schwankt in weiten Bereichen je nach den Ausgangsstoffen und den Kristallisationsbedingungen. Er liegt beispielsweise bei mindestens etwa 20 bis etwa 100 %, insbesondere bei mindestens etwa 30 %, bezogen auf den Kristallisationsgrad, von Polyethylenglykol 6.000 (gemessen mit DSC). Der Schmelzpunkt der Schmelzklebstoffe liegt bei mindestens etwa 60°C kann jedoch auch beispielsweise etwa 70 bis etwa 100°C betragen, sofern die geforderten Viskositätswerte der Schmelze bei der Verarbeitungstemperatur erfüllt werden.

Es können auch 100% amorphe Systeme verwendet werden. Deren Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) sollte aber mindestens etwa 30°C, bevorzugt mindestens etwa 50°C betragen.

Die Verarbeitung des Schmelzklebstoffs erfolgt in der Regel durch Auftrag des Klebstoffs auf die Papierlagen mittels üblicher Auftragsverfahren in geschmolzenem Zustand. Geeignete Auftragsverfahren sind beispielsweise der Auftrag durch Walzen, Schlitzdüsen oder Sprühdüsen.

Wird mittels einer Walze aufgetragen, so lassen sich in der Regel nur recht hohe Flächengewichte an Klebstoff realisieren. Der Walzenauftrag dient daher üblicherweise einer festen Verbindung der einzelnen Papierlagen. Für den Walzenauftrag sind beispielsweise Schmelzklebstoffe geeignet, die bei etwa 120 bis

etwa 150°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 1.000 bis etwa 6.000, insbesondere etwa 2.000 bis etwa 3.000 mPas aufweisen. Mittels Walzenauftrag ist beispielsweise die Herstellung von befeuchtungsklebrigen Materialien möglich.

Unter "befeuchtungsklebrigen Materialien" werden Materialien verstanden, die durch Befeuchtung in selbstklebende Systeme überführt werden können. Hierzu zählen in der Regel Materialien, die mindestens einseitig eine Schicht aufweisen, die durch Befeuchtung mittels Wasser klebrig gemacht und beispielsweise auf ein zweites Material aufgebracht werden kann. Nach der Verdunstung des Wassers haften die Materialien adhäsiv aneinander. Beispiele für solche Materialien sind Briefmarken, Briefumschläge, Etiketten und dergleichen.

Wird der Schmelzklebstoff mittels einer Schlitzdüse aufgetragen, so wird dazu in der Regel ein Schmelzklebstoff eingesetzt, der bei etwa 120 bis etwa 150°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 400 bis etwa 20.000 mPas, insbesondere etwa 600 bis etwa 5.000 mPas aufweist.

Zur Verklebung von Tissues wird vorzugsweise der Auftrag des Schmelzklebstoffs mittels einer Sprühdüse bevorzugt, wobei kein vollflächiger Auftrag erzeugt wird. Die Tissueverklebung lässt sich sowohl mittels atomisierender als auch mittels nicht-atomisierender Sprühdüsen durchführen, im letzteren Fall wird auch von Spinnsprühen gesprochen.

Atomisierende Sprühdüsen erfordern in der Regel einen Schmelzklebstoff, der bei etwa 120 bis etwa 150°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 400 bis etwa 10.000, insbesondere etwa 600 bis etwa 5.000 mPas aufweist. Nichtatomisierende Sprühdüsen erfordern Schmelzklebstoffe mit einer geringfügig höheren Viskosität, um die erforderliche Fadenkohäsion zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise Schmelzklebstoffe mit einer Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 3.000 bis etwa 10.000 mPas bei einer Temperatur von etwa 120 bis etwa 150°C.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung befeuchtungsklebriger Materialien, bei dem ein Schmelzklebstoff mit einer Löslichkeit in Wasser bei etwa 20°C von mindestens etwa 3 Gew.-% auf ein Material, insbesondere auf Papier, aufgetragen wird. Der Auftrag erfolgt durch Sprüh- oder Walzverfahren, insbesondere mittels einer Walze.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000 und einer Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C als Schmelzklebstoff, insbesondere zur Herstellung von mindestens zweilagigen Hygienepapieren oder befeuchtungsklebrigen Materialien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines nichtionischen Polyurethans mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens 2000 als Schmelzklebstoff, insbesondere zur Herstellung von mindestens zweilagigen Hygienepapieren oder befeuchtungsklebrigen Materialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

### Beispiele

#### Herstellung der Schmelzklebstoffe

##### Beispiel 1

97,3 Gew.-Teile Polyethylenglykol mit einer OH-Zahl von 19 (PEG 6000) wurden zwei Stunden bei 90°C und einem Druck von 1 mbar entwässert. Nach Zugabe von 2,7 Gew.-Teilen TMXDI wurde unter Stickstoffzuleitung die Reaktionstemperatur auf 140°C erhöht. Nach ca. 2 Stunden Reaktionszeit betrug der NCO-Wert 0%. Die Substanz wies eine Schmelzviskosität von ca. 5.500 mPas bei 150°C auf.

Beispiel 2 bis 5

Analog dem in Beispiel 1 geschilderten Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Polyurethane hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Zusammensetzung	Gewichtsteile	Schmelzviskosität [mPas]
2	PEG 12000/TMXDI	98,8:1,2	39.400 (150°C)
3	PEG 12000/1,12- Octadecandiol/- TMXDI	91,1:4,6:4,3	40.000 (150°C)
4	PEG 12000/1,12- Octadecandiol/- TMXDI	90,9:4,6:4,5	71.000 (120°C)
5	PEG 1550/TMXDI	86,6:13,4	8.500 (150°C)
6	PEG 3000/1,12- Octadecandiol/- TMXDI	86,4:4:9,6	12.800 (150°C)
7	PEG 3000/1,12- Octadecandiol/- TMXDI	89,5:2:8,5	18.000 (150°C)
8	PEG 6000/1,12- Octadecandiol/- TMXDI	89,1:4,1:6:8	16.000 (150°C)

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde, bei dem ein wasserlöslicher Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen und mindestens eine zweite Papierlage auf der Klebstoffseite der ersten Papierlage aufkaschiert wird, wobei die Löslichkeit des Schmelzklebstoffs in Wasser bei 20°C mindestens 3 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine 0,3 Gew.-%ige Lösung des Schmelzklebstoffs in Wasser einen oberen Trübungspunkt von mindestens 60°C aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff bei einer Temperatur von 100 bis 180°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von 400 bis 20.000 mPas aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff eine offene Zeit von mindestens 0,2 Sekunden aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff eine Kristallinität (gemessen mittels DSC) von mindestens etwa 20 % des für Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 6.000 gemessenen Wertes aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmelzklebstoff ein Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 1.000 bis 100.000 eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmelzklebstoff mindestens ein nichtionisches Polyurethan mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens 2.000 oder ein Polyester mit einem Molekulargewicht von mindestens etwa 3.000 eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Polyurethan durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.550 erhältlich ist.
9. Verwendung von Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.000 und einer Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C als Schmelzklebstoff.
10. Verwendung eines nichtionischen Polyurethans mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens 2.000 als Schmelzklebstoff.
11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff bei der Herstellung von mindestens zweilagigen Hygienepapieren oder bei der Herstellung von befeuchtungsklebrigen Materialien eingesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/03150

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B31F5/04 C09J171/02 C09J175/04 B65D27/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B31F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 753 944 A (SIROTA J ET AL) 21 August 1973 (1973-08-21) the whole document ---	1,3,6,9, 11
X	US 3 629 027 A (GERMAIN LEO M) 21 December 1971 (1971-12-21) the whole document ---	1,6,9,11
X	US 5 401 557 A (INOMATA KAZUO ET AL) 28 March 1995 (1995-03-28) the whole document ---	1
A	column 2, line 27 - line 42 ---	6-10
X	EP 0 705 895 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 10 April 1996 (1996-04-10) cited in the application the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 1999

Date of mailing of the international search report

18/08/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3753944 A	21-08-1973	NONE	
US 3629027 A	21-12-1971	US 3701710 A	31-10-1972
US 5401557 A	28-03-1995	AU 657425 B	09-03-1995
		AU 4358293 A	14-02-1994
		CA 2119146 A,C	02-03-1994
		DE 4393462 T	08-09-1994
		FR 2693943 A	28-01-1994
		GB 2275651 A,B	07-09-1994
		IT 1264713 B	04-10-1996
		WO 9402317 A	03-02-1994
		KR 147396 B	01-08-1998
EP 0705895 A	10-04-1996	AU 3296595 A	18-04-1996
		CA 2159520 A	06-04-1996
		JP 8232150 A	10-09-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03150

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B31F5/04 C09J171/02 C09J175/04 B65D27/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B31F D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 753 944 A (SIROTA J ET AL) 21. August 1973 (1973-08-21) das ganze Dokument ---	1,3,6,9, 11
X	US 3 629 027 A (GERMAIN LEO M) 21. Dezember 1971 (1971-12-21) das ganze Dokument ---	1,6,9,11
X	US 5 401 557 A (INOMATA KAZUO ET AL) 28. März 1995 (1995-03-28) das ganze Dokument	1
A	Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 42 ---	6-10
X	EP 0 705 895 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 10. April 1996 (1996-04-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3753944	A	21-08-1973	KEINE		
US 3629027	A	21-12-1971	US	3701710 A	31-10-1972
US 5401557	A	28-03-1995	AU	657425 B	09-03-1995
			AU	4358293 A	14-02-1994
			CA	2119146 A,C	02-03-1994
			DE	4393462 T	08-09-1994
			FR	2693943 A	28-01-1994
			GB	2275651 A,B	07-09-1994
			IT	1264713 B	04-10-1996
			WO	9402317 A	03-02-1994
			KR	147396 B	01-08-1998
EP 0705895	A	10-04-1996	AU	3296595 A	18-04-1996
			CA	2159520 A	06-04-1996
			JP	8232150 A	10-09-1996

## **Method for Producing Paper-based Composites and Water-soluble Adhesive Materials**

This invention relates to a process for the production of at least two-layer (two-ply) paper laminates or moisture-tackifiable materials using water-soluble hotmelt adhesives and to the use of water-soluble high molecular weight polymers as a hotmelt adhesive for bonding paper, more particularly for bonding hygiene papers, or for the production of moisture-tackifiable materials.

Hygiene papers are generally intended to be skin-friendly, i.e. they should produce little, if any, irritation of the skin when used on sensitive areas of the body. Besides control of the migratable ingredients of the hygiene papers, the subjectively perceived "softness" or "gentleness" of the hygiene papers plays a large part in the achievement of this effect. A particularly soft and gentle impression is normally achieved by the fact that the hygiene paper is made up of several thin layers. From the perspective of user friendliness, however, significant adhesion should exist between the individual layers to ensure that the hygiene paper does not immediately disintegrate into individual layers in use which would seriously affect its handling behavior. However, another trend in the manufacture of hygiene papers is to reduce the number of layers required to obtain a soft effect as far as possible. The production and joining together of several layers is generally more expensive than the production of a hygiene paper reduced, for example, to only two layers.

In order nevertheless to achieve the velvety surface effect required, the surface of the hygiene papers is generally modified by embossing or other treatments which, for example, influence the orientation of the fibers on the fiber surface. Now, if an attempt is made to bond the individual layers of the hygiene paper using a water-soluble adhesive, several

disadvantages are encountered. For example, water as a solvent for the adhesive has an adverse effect on the paper surface as reflected, for example, in creasing, shrinkage or smoothing of the paper surface. All these effects have an unfavorable influence on the properties of the surface so far as a "gentle" feel to the user is concerned.

Similar phenomena, such as creasing or shrinkage, also occur in the production of moisture-tackifiable materials, for example stamps, envelopes or labels.

In addition, the use of water-soluble adhesives in the bonding process necessitates a drying step in which water is removed from the bonded hygiene paper. Such drying steps are generally energy-intensive and add to the time and cost of the production process.

Another disadvantage of using water-soluble adhesives is that a relatively long period of time is generally required for the adhesion and cohesion values to guarantee adequate adhesion of the individual paper layers. This has an adverse effect on the subsequent processing of the bonded layers, i.e. the bonded paper layers only show adequate mechanical strength after drying.

Another requirement which adhesives used for bonding hygiene papers are expected to satisfy is that they should be completely soluble in water. This requirement is based on the large amounts of recycled paper used in the production of hygiene papers, i.e. production waste must be able to be directly reused in the production of new paper layers. To this end, the adhesive between the individual layers has to be completely removed from a recycled fiber slurry. Water-insoluble or substantially water-insoluble adhesive constituents, which can pass into the paper web from the recycled fibrous material during the production of a new paper layer, can lead to serious production failures. Corresponding adhesive residues normally form so-called "stickies" in the recycled paper webs, i.e. sticky spots which can lead to blocking of the paper web on rollers and

similar guide elements for the paper web. This normally results in tearing of the paper web and prolonged breaks in production. Accordingly, not only must the bond itself be reversible by water, leading to a dispersion of the adhesive in the water, the adhesive itself must be completely soluble in water. This prevents any adhesive residues discharged leading to stickies.

**EP-A 0 705 895** relates to a process for bonding tissue or nonwovens using a hotmelt adhesive composition containing up to 60% of a starch ester, up to 40% of a polar wax, up to 50% of a plasticizer, up to 25% of a tackifier and up to 3% of an antioxidant. Although this adhesive composition meets the basic requirements which an adhesive for bonding layers of hygiene paper is expected to satisfy, not all the constituents of the adhesive are completely soluble in water. This can lead to the above-described disadvantages in the recycling of such hygiene papers.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a hotmelt adhesive for bonding layers of hygiene paper which could be applied as a melt, would lend itself to clean application even in the smallest quantities (less than  $0.1 \text{ g/m}^2$ ), would establish a strong, permanent and rapid bond between two paper webs to be bonded after they have been fitted together and, in addition, would be completely soluble in water, i.e. would be miscible with water in any quantity.

It has now been found that water-soluble polymers with a solubility in water at  $20^\circ\text{C}$  of at least 3% by weight do not have any of the disadvantages mentioned above.

Accordingly, the present invention relates to a process for the production of at least two-ply paper laminates in which a water-soluble hotmelt adhesive is applied to a first layer of paper and at least a second layer of paper is laminated onto the adhesive side of the first layer, the solubility of the hotmelt adhesive in water at  $20^\circ\text{C}$  being at least 3% by weight.

The process according to the invention is particularly suitable for

paper laminates intended for use as hygiene papers. "Hygiene papers" in the context of the present invention are papers used primarily in the home, in communal facilities and for personal hygiene, for example kitchen roll, paper towels, paper handkerchiefs, paper napkins, toilet paper, diapers  
5 and the like. The process according to the invention is particularly suitable for the production of paper laminates of tissue paper.

"Tissue paper" in the context of the invention is a particularly thin, soft, largely wood-free material, optionally with fine (dry) creping. The material is highly absorbent and generally has a weight per unit area as a  
10 single layer of  $> 25 \text{ g/m}^2$  (before creping). Toilet papers, paper handkerchiefs and cosmetic wipes are generally made from the tissue laminates obtainable by the process according to the invention.

"Hotmelt" adhesives in the context of the invention are adhesives which are solid at room temperature and at least substantially water- and  
15 solvent-free. Hotmelt adhesives are applied to the paper layers to be bonded from the melt and set physically, i.e. solidify, on cooling. Suitable hotmelt adhesives are, for example, organic polymers, such as polyesters, polyurethanes, polyamides, polyalkylene oxides, or polymers, for example polyacrylates. However, the hotmelt adhesives must satisfy at least the  
20 above-mentioned requirements in regard to solubility in water.

The term "polyacrylate" as used in the present specification applies in the following both to polymers or copolymers of acrylic acid or derivatives thereof and to polymers or copolymers of methacrylic acid or derivatives thereof.

25 Polyacrylates suitable as hotmelt adhesives in accordance with the present invention can be obtained by polymerizing acrylic acid or methacrylic acid or a derivative of acrylic acid or methacrylic acid, for example an ester of acrylic acid or methacrylic acid, with monohydric or polyhydric alcohols, on its own (in the case of acrylic acid or methacrylic  
30 acid) or in the form of a mixture of two or more thereof in known manner,

for example by radical or ionic polymerization. The polymers or copolymers should at all events have a percentage content of free acid groups or salts thereof with alkali metal, alkaline earth metal or ammonium ions which is so high that the polymer has a solubility in water at 20°C of at least about 3% by weight.

For example, polyacrylates in the form of homopolymers or copolymers may be used as the hotmelt adhesive in accordance with the present invention, these homopolymers or copolymers also containing styrene, styrenesulfonic acid, acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl chloride, vinylidene chloride and/or butadiene besides acrylic or methacrylic acid.

Other acrylates or methacrylates or mixtures thereof with one or more functional groups may optionally be present during the polymerization. Examples of these other (meth)acrylates are maleic acid, itaconic acid, butanediol diacrylate, hexanediol diacrylate, triethyleneglycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, propylene glycol methacrylate, butanediol monoacrylate, ethyl diglycol acrylate and monomers containing sulfonic acid groups, for example 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid.

In one preferred embodiment, the polyacrylates have a molecular weight of about 3,000 to about 50,000.

Also suitable for use as hotmelt adhesives in accordance with the invention are polyesters with a molecular weight of about 3,000 to about 50,000, for example polyesters obtained by reaction of low molecular weight alcohols, more particularly ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, hexanediol, butanediol, propylene glycol, glycerol or trimethylolpropane, with corresponding at least difunctional acids. Other polyhydric alcohols suitable for the production of polyesters are 1,4-

hydroxymethyl cyclohexane, 2-methylpropane-1,3-diol, butane-1,2,4-triol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, dipropylene glycol, propylene glycol, dibutylene glycol and polybutylene glycol.

Suitable polyester polyols are obtainable, for example, by  
5 polycondensation. Thus, dihydric or trihydric alcohols or a mixture of two or more thereof may be condensed with dicarboxylic acids or tricarboxylic acids or a mixture of two or more thereof or reactive derivatives thereof to form polyester polyols. Suitable dicarboxylic acids are, for example, succinic acid and higher homologs thereof containing up to 16 carbon  
10 atoms, unsaturated dicarboxylic acids, such as maleic acid or fumaric acid, and aromatic dicarboxylic acids, more particularly the isomeric phthalic acids, such as phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid. Suitable tricarboxylic acids are, for example, citric acid or trimellitic acid. Polyester polyols of at least one of the dicarboxylic acids mentioned and glycerol with  
15 a residual content of OH groups are particularly suitable for the purposes of the present invention. Particularly suitable alcohols are hexanediol, ethylene glycol, diethylene glycol or neopentyl glycol or mixtures of two or more thereof. Particularly suitable acids are isophthalic acid or adipic acid or mixtures thereof.

20 Other polyols suitable as polyol component for the production of the polyesters are, for example, diethylene glycol or higher polyethylene glycols with a molecular weight ( $M_n$ ) of about 100 to about 22,000, for example about 200 to about 15,000 or about 300 to about 10,000, more particularly about 500 to about 2,000.

25 Polyesters suitable for use as a hotmelt adhesive in accordance with the present invention include, in particular, the reaction products of polyhydric, preferably dihydric, alcohols (optionally together with small quantities of trihydric alcohols) and polybasic, preferably dibasic, carboxylic acids. Instead of free polycarboxylic acids, the corresponding  
30 polycarboxylic anhydrides or corresponding polycarboxylic acid esters with

alcohols preferably containing 1 to 8 carbon atoms (where they exist) may also be used. The polycarboxylic acids may be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and/or heterocyclic. They may optionally be substituted, for example by alkyl groups, alkenyl groups, ether groups or halogens.

5 Suitable polycarboxylic acids are, for example, succinic acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, endomethylene tetrahydrophthalic anhydride, glutaric anhydride, maleic  
10 acid, maleic anhydride, fumaric acid, dimer fatty acid or trimer fatty acid or mixtures of two or more thereof. Small quantities of monofunctional fatty acids may optionally be present in the reaction mixture.

The polyesters may be terminated, for example, by carboxyl groups. Polyesters obtainable from lactones, for example  $\epsilon$ -caprolactone, or  
15 hydroxycarboxylic acids, for example  $\omega$ -hydroxycaproic acid, may also be at least partly used.

At all events, however, the polyesters must have a solubility in water at 20°C of at least 3% by weight. The solubility in water may be achieved, for example, by using suitable water-soluble comonomers in the production  
20 of the polyester. To adjust the water solubility of the polyesters, it is recommended, for example, to use corresponding sulfonated polycarboxylic acids, for example sulfonated phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid, or to use water-soluble polyether polyols, such as polyethylene glycol with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least about 100, in  
25 the polycondensation reaction.

Other suitable hotmelt adhesives are, for example, polyalkylene glycols with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least about 1,000 which have a solubility in water at 20°C of at least about 3% by weight.

Corresponding polyalkylene glycols are generally obtained by  
30 catalyst-assisted ring-opening polymerization of alkylene glycols.

The polymerization reaction is normally carried out starting from a so-called starter molecule. Suitable starter molecules are, basically, any compounds which are capable of opening epoxide rings, optionally in the presence of a suitable catalyst. Examples include primary, secondary or tertiary amines, primary, secondary or tertiary alcohols, thiols or carboxylic acids.

The polymerization is generally carried out using a basic catalyst. Polyalkylene glycols obtainable by polymerization of ethylene oxide, optionally in admixture with C<sub>3-12</sub> alkylene oxides, are preferably used for the purposes of the present invention. However, the maximum percentage content of higher alkylene oxides in the polyalkylene glycol should be gauged in such a way that the solubility in water (also referred to in the present specification as water solubility) at 20°C is at least about 3% by weight. Suitable polyalkylene glycols are, for example, polyethylene glycols containing C<sub>3</sub> or C<sub>4</sub> units or both which are obtainable, for example, by copolymerization of ethylene oxide with propylene oxide or butylene oxide or mixtures thereof. However, polyethylene oxide obtainable by polymerization of ethylene oxide is preferably used for the purposes of the present invention.

In one preferred embodiment of the invention, polyalkylene glycols obtained using primary, secondary or tertiary alcohols or mixtures of two or more thereof as starter molecules are used as the hotmelt adhesive.

Suitable starter molecules are, basically, any monohydric or polyhydric alcohols or mixtures thereof, although polyalkylene glycols prepared using a dihydric or trihydric alcohol, for example ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentanediol, hexanediol, heptanediol, octanediol and higher homologs thereof, neopentyl glycol, glycerol, trimethylol propane, triethylol propane, pentaerythritol, glucose, sorbitol, mannitol or a mixture of two or more thereof as starter molecule, are preferably used for the purposes of the present invention.

The lower limit to the molecular weight of the polyalkylene glycols usable as hotmelt adhesive in accordance with the present invention is determined by the adhesive properties of the polyalkylene glycol. At all events, its molecular weight should be so high that adequate adhesion and cohesion of the hotmelt adhesive are guaranteed. In addition, the molecular weight of the polyalkylene glycols should be so high that they are no longer pressure-sensitive in their adhesion behavior.

Accordingly, the polyalkylene glycols usable as hotmelt adhesive in the process according to the invention generally have a molecular weight ( $M_n$ ) of at least about 1,000, for example of at least about 3,000 and, more particularly, of at least about 6,000.

The upper limit to the molecular weight is generally determined by application as a hotmelt adhesive and by the water solubility. Accordingly, the upper limit to the molecular weight should be such that problem-free application of the molten polyalkylene oxide by rolling on or spraying through standard nozzles in known manner is possible. In addition, the molecular weight of the polyalkylene oxide should only be so high that the required water solubility of about 3% by weight is guaranteed. Accordingly, the upper limit to the molecular weight is, for example, at about 100,000 and more particularly at up to about 50,000.

The polyalkylene glycols may be used individually, i.e. as a polyaddition product with the molecular weight distributions typically formed in base-catalyzed additions of alkylene oxides onto water or other starter molecules. However, mixtures of different polyalkylene glycols with different molecular weight distributions may also be used. In addition, it is possible to use polyalkylene glycols formed by addition of only one alkylene oxide compound onto a starter molecule. However, polyalkylene glycols obtainable by addition of various alkylene oxides may also be used. They may be both block copolymers and statistical copolymers.

In addition, polyurethanes with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least

about 2,000, for example of about 5,000 or higher, and a solubility in water at 20°C of at least 3% by weight may also be used as a hotmelt adhesive for the purposes of the present invention. Both ionic and nonionic, water-soluble polyurethanes are suitable as hotmelt adhesives.

5 Polyurethanes suitable as hotmelt adhesives for the purposes of the present invention are normally prepared by reaction of at least one polyisocyanate, preferably a diisocyanate, and a polyol component which preferably consists predominantly of diols. The polyol component may contain only one polyol although a mixture of two or more different polyols  
10 may also be used as the polyol component. Polyalkylene oxides for example, more particularly polyethylene oxide, are particularly suitable as the polyol component or at least as part of the polyol component.

The term "ionic" means that the polyurethane contains ionic groups or at least groups ionizable in an acid/base reaction as solubilizers, for  
15 example carboxylate, sulfonate, phosphonate or ammonium groups.

The term "nonionic" accordingly means that the polyurethane does not contain any ionic groups as emulsifying groups, i.e. no carboxylate, sulfonate, phosphonate or ammonium groups. The water solubility is attributable instead to the hydrophilic nonionic groups of the  
20 polyoxyethylene  $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ . These structural units are derived in particular from the polyethylene oxide preferably used as polyol component. However, polyethylene oxide in the present context encompasses not only polyaddition products of ethylene oxide with water or ethylene glycol as starter molecule, but also polyaddition products of  
25 ethylene oxide with other dihydric alcohols, for example butanediol, hexanediol or 4,4'-dihydroxydiphenylpropane. Mixtures of two or more different polyethylene oxides differing, for example, in their average molecular weight  $M_w$  or  $M_n$  or in both may also be used. Copolymers of ethylene oxide with higher alkylene oxides, for example with propylene  
30 oxide, may also be used as the polyol component providing they are

sufficiently soluble in water, i.e. more than about 3 g remains dissolved in about 100 g of water at 20°C over a period of about 6 months.

Up to 10% by weight, preferably up to at most 5% by weight and more preferably up to at most 2% by weight of the polyethylene oxide in the polyol component may be replaced by other diols which contain a hydrophobic moiety with a water solubility of at most 2 g/100 g water. The hydrophobic moiety is in particular an aliphatic or alicyclic structure containing 2 to 44 carbon atoms and more particularly 6 to 36 carbon atoms. The moieties in question may also contain aromatic structures. Diols containing at least one primary OH group, more particularly 1,2- or  $\alpha,\omega$ -diols, are preferred. However, diols with vicinal OH groups are also suitable.

The polyethylene oxide in the polyol component preferably has a molecular weight ( $M_n$ ) of about 200 to about 20,000, more particularly of about 1,000 to about 15,000, for example of about 1,550, 3,000, 6,000 or 12,000.

In addition, up to 10% and preferably from 0.5 to 5% of the polyethylene glycol may be replaced by hydrophobic homopolymeric polyalkylene glycols, the alkylene group containing more than 2, preferably 3 or 4 carbon atoms. Their molecular weights are in particular in the range from 150 to 10,000 g/mole.

Specific examples of the hydrophobic diols containing pure CH residues and ether groups are polypropylene glycol (PPG), polybutylene glycol, polytetrahydrofuran, polybutadienediol, hydroxyl-terminated ethylene/butylene copolymers (for example KRATON LIQUID Polymer L-2203), hydrogenated polybutadienediol and alkanediols containing 4 to 44 carbon atoms. Preferred hydrophobic diols are polypropylene glycol, polytetrahydrofuran with a molecular weight of 150 to 10,000, preferably 200 to 4,500 and more preferably 250 to 1,000, 1,10-decanediol, 1,12-dodecanediol, 1,12-octadecanediol, dimer fatty acid diol, 1,2-octanediol,

1,2-dodecanediol, 1,2-hexadecanediol, 1,2-octadecanediol, 1,2-tetradecanediol, 4,4-isopropylidene dicyclohexanol and isomer mixtures thereof, 4,8-bis(hydroxymethyl)tricyclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decanes and isomer mixtures thereof, 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol, 1,4:3,6-dianhydro-D-sorbitol, 1,16-hexadecanediol, bisphenol A and propoxylation and/or ethoxylation products thereof, more particularly with up to 30 EO units, and finally monofatty acid esters of glycerol with fatty acids containing up to 22 carbon atoms, for example glycerol monoesters of behenic acid, oleic acid, stearic acid, myristic acid. Mixtures of two or more of the hydrophobic diols may of course also be used.

In addition, 0 to 5% and, more particularly 0.2 to 2% of the polyethylene glycol may be replaced by alcohols of relatively high functionality, more particularly by triols, for example by glycerol, trimethylol propane, triethanolamine or ethoxylated or propoxylated variants thereof. Pentaerythritol may also be used. Ethoxylated or propoxylated variants of amines or aminoalcohols, for example starting from ethylenediamine, diethylenetriamine, and higher homologs thereof, for example aminophenol, N-2-aminoethyl piperazine, are also possible.

In order to obtain polyurethanes of particularly high molecular weight, high-purity diols should be used. To this end, the content of alkali and alkaline earth metal ions should be less than 500 ppm, preferably less than 150 ppm and more preferably less than 10 ppm. In addition, the water content should be below 0.5% by weight, preferably below 0.1% by weight and more preferably below 0.05% by weight, as determined by the K. Fischer method.

Besides the diols of the polyol component, diisocyanates are key constituents of the polyurethane suitable as the hotmelt adhesive. Diisocyanates are compounds with the general structure  $O=C=N-X-N=C=O$ , where X is an aliphatic, alicyclic or aromatic radical, preferably an aliphatic or alicyclic radical containing 4 to 18 carbon atoms.

Examples of suitable isocyanates are 1,5-naphthylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), hydrogenated MDI (H<sub>12</sub>MDI), xylene diisocyanate (XDI), tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI), 4,4'-diphenyl dimethylmethane diisocyanate, di- and tetraalkyl  
5 diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-dibenzyl diisocyanate, 1,3-phenylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, the isomers of toluene diisocyanate (TDI), 1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, 1,6-diisocyanato-2,2,4-trimethyl hexane, 1,6-diisocyanato-2,4,4-trimethyl hexane, 1-isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl cyclohexane  
10 (IPDI), chlorinated and brominated diisocyanates, phosphorus-containing diisocyanates, 4,4'-diisocyanatophenyl perfluoroethane, tetramethoxybutane-1,4-diisocyanate, butane-1,4-diisocyanate, hexane-1,6-diisocyanate (HDI), dicyclohexylmethane diisocyanate, cyclohexane-1,4-diisocyanate, ethylene diisocyanate, phthalic acid-bis-isocyanatoethyl ester;  
15 diisocyanates containing reactive halogen atoms, such as 1-chloromethylphenyl-2,4-diisocyanate, 1-bromomethylphenyl-2,6-diisocyanate or 3,3-bis-chloromethylether-4,4'-diphenyl diisocyanate. Sulfur-containing polyisocyanates are obtained, for example, by reaction of 2 moles of hexamethylene diisocyanate with 1 mole of thiodiglycol or  
20 dihydroxydihexyl sulfide. Other important diisocyanates are trimethyl hexamethylene diisocyanate, 1,4-diisocyanatobutane, 1,12-diisocyanatododecane and dimer fatty acid diisocyanate. Particularly suitable diisocyanates are tetramethylene, hexamethylene, undecane, dodecamethylene, 2,2,4-trimethylhexane, 1,3-cyclohexane, 1,4-cyclohexane, 1,3- and 1,4-tetramethyl xylene, isophorone, 4,4-dicyclohexanemethane and lysine ester diisocyanate. Tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI), more particularly the m-TMXDI obtainable from Cyanamid, is most particularly preferred.

In order further to increase the molecular weight, chain extension,  
30 for example, may be carried out in known manner by first preparing

prepolymers with excess diisocyanate and then extending them with short-chain aminoalcohols, diols or diamines or with water to increase molecular weight.

To this end, prepolymers are initially prepared with excess diisocyanate and are then extended with short-chain diols or diamines or with water. Specific examples of chain-extending agents include:

- saturated and unsaturated glycols, such as ethylene glycol or condensates of ethylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2-butene-1,4-diol, 2-butene-1,4-diol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, neopentyl glycol, hexanediol, bis-hydroxymethyl cyclohexane, dioxyethoxyhydroquinone, terephthalic acid-bis-glycol ester, succinic acid di-2-hydroxyethylamide, succinic acid di-N-methyl-(2-hydroxyethyl)-amide, 1,4-di-(2-hydroxymethylmercapto)-2,3,5,6-tetrachlorobenzene, 2-methylene-1,3-propanediol, 2-methyl-1,3-propanediol; 3-pyrrolidino-1,2-propanediol, 2-methylene-2,4-pentanediol, 3-alkoxy-1,2-propanediol, 2-ethylhexane-1,3-diol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol, 3-phenoxy-1,2-propanediol, 3-benzyloxy-1,2-propanediol, 2,3-dimethyl-2,3-butanediol, 3-(4-methoxyphenoxy)-1,2-propanediol and hydroxymethyl benzyl alcohol;
- aliphatic, cycloaliphatic and aromatic diamines, such as ethylenediamine, hexamethylenediamine, 1,4-cyclohexylenediamine, piperazine, N-methyl propylenediamine, diaminodiphenyl sulfone, diaminodiphenyl ether, diaminodiphenyl dimethyl methane, 2,4-diamino-6-phenyl triazine, isophoronediamine, dimer fatty acid diamine, diaminodiphenyl methane or the isomers of phenylenediamine;
- carbonylhydrazides or hydrazides of dicarboxylic acids;
- aminoalcohols, such as ethanolamine, propanolamine, butanolamine, N-methyl ethanolamine, N-methyl isopropanolamine, diethanolamine, triethanolamine and higher di- or tri(alkanolamines);

- aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and heterocyclic mono- and diamino-carboxylic acids, such as glycine, 1- and 2-alanine, 6-aminocaproic acid, 4-aminobutyric acid, the isomeric mono- and diaminobenzoic acids and the isomeric mono- and diaminonaphthoic acids.

5

However, the polyurethane is preferably produced by a single-stage process. In this process, all the starting materials are initially mixed in the presence of an organic solvent at a water content of less than 0.5% by weight. The mixture is heated for about 1 to 30 hours to a temperature of  
10 60 to 200°C, more particularly to a temperature of 80 to 180°C and preferably to a temperature of 100 to 150°C.

The reaction time can be shortened by the presence of catalysts.

Particularly suitable catalysts are tertiary amines, for example triethylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (= DABCO), dimethyl benzyl-  
15 amine, bis-dimethylaminoethyl ether and bis-methylaminomethyl phenol. 1-Methyl imidazole, 2-methyl-1-vinyl imidazole, 1-allyl imidazole, 1-phenyl imidazole, 1,2,4,5-tetramethyl imidazole, 1-(3-aminopropyl)-imidazole, pyrimidazole, 4-dimethylaminopyridine, 4-pyrrolidinopyridine, 4-morpholinopyridine, 4-methyl pyridine are particularly suitable.

20 Organotin compounds may also be used as the catalysts. Organotin compounds are understood to be compounds which contain both tin and an organic residue, more particularly compounds which contain one or more Sn-C compounds. Organotin compounds in the broader sense include, for example, salts, such as tin octoate and tin stearate. Tin compounds in the  
25 narrower sense include above all compounds of tetravalent tin with the general formula  $R_{n+1}SnX_{3-n}$ , where n is a number of 0 to 2, R is an alkyl group or an aryl group and, finally, X is an oxygen, sulfur or nitrogen compound or a mixture of two or more thereof. R preferably contains at least 4 carbon atoms and, in particular, at least 8 carbon atoms. The upper  
30 limit is generally at 12 carbon atoms. X is preferably an oxygen compound,

i.e. an organotin oxide, hydroxide, carboxylate or ester of an inorganic acid. However, X may also be a sulfur compound, i.e. an organotin sulfide, thiolate or thioacid ester. Among the Sn-S compounds, thioglycolic acid esters above all are of interest, for example compounds containing the

5 following residues:

- S - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CO - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>3</sub> or

- S - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CO - O - CH<sub>2</sub> - CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>.

Compounds such as these satisfy another selection criterion: in a preferred embodiment of the invention, the molecular weight of the organotin compound should be above 250 and, more particularly, above 600.

Another preferred class of compounds are the dialkyl tin(IV) carboxylates (X = O-CO-R<sup>1</sup>). The carboxylic acids contain 2, preferably at least 10 and more preferably 14 to 32 carbon atoms. Dicarboxylic acids may also be used. Suitable acids are, for example, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, terephthalic acid, phenyl acetic acid, benzoic acid, acetic acid, propionic acid and, in particular, caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic and stearic acid. Specific examples are dibutyl tin diacetate and dilaurate and dioctyl tin diacetate and dilaurate.

Tin oxides and sulfides and thiolates may also be used in accordance with the invention. Specific compounds are bis-(tributyl tin)oxide, dibutyl tin didodecyl thiolate, dioctyl tin dioctyl thiolate, dibutyl tin bis(thioglycolic acid-2-ethylhexyl ester), octyl tin-tris(thioglycolic acid-2-ethylhexyl ester), dioctyl tin bis(thioethylene glycol-2-ethylhexoate), dibutyl tin bis(thioethylene glycol laurate), dibutyl tin sulfide, dioctyl tin sulfide, bis(tributyl tin)sulfide, dibutyl tin bis(thioglycolic acid-2-ethylhexyl ester), dioctyl tin bis(thioethylene glycol-2-ethylhexoate), trioctyl tin thioethylene glycol-2-ethylhexoate and dioctyl tin bis(thiolatoacetic acid-2-ethylhexyl ester), bis(S,S-methoxycarbonyl) tin bis(thiolatoacetic acid-2-ethylhexyl ester), bis(S,S-acetyl) tin bis(thiolatoacetic acid-2-ethylhexyl ester), tin(II) octyl thiolate and tin(II) thioethylene glycol-2-ethylhexoate.

Other examples are dibutyl tin diethylate, dihexyl tin dihexylate, dibutyl tin diacetyl acetate, dibutyl tin diethyl acetyl acetate, bis(butyl dichlorotin)oxide, bis(dibutyl chlorotin)sulfide, tin(II) phenolate, tin(II) acetyl acetate and other  $\alpha$ -dicarbonyl compounds, such as acetyl acetone, 5 dibenzoyl methane, benzoyl acetone, ethyl acetoacetate, n-propyl acetoacetate, ethyl  $\alpha,\alpha'$ -diphenyl acetoacetate and dehydroacetic acid.

The catalyst is preferably added to the polyol. The quantity in which it is used is determined by its activity and by the reaction conditions and is preferably in the range from 0.001 to 0.5% by weight, based on the polyol.

10 However, the reaction is preferably carried out in the absence of a catalyst. The solvent, too, is also preferably omitted. "Solvents" in the present context are understood to be inert organic liquids with a boiling point below 200°C at normal pressure.

The reaction is preferably carried out in such a way that the ratio of 15 OH groups in the polyol component to NCO groups in the polyisocyanate is about 1.0 to about 2.0:1, more particularly about 1.05 to 1.8:1, for example about 1.1 to 1.7:1 or about 1.3 to 1.6:1.

Another method of introducing ion-forming structural elements is to react OH-terminated polyurethaneoligomers with dicarboxylic anhydrides. 20 These may contain in all 2 to 44 and preferably 2 to 12 carbon atoms between the bis-acyl groups, such as an alkylene, alkenylene or arylene group. Specific examples are succinic anhydride, glutaric anhydride, 1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride and isomers thereof, phthalic anhydride, trimellitic anhydride, 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-ene-2,3- 25 dicarboxylic anhydride, 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride and isomers thereof, diglycolic anhydride, maleic anhydride, dimethyl maleic anhydride, citraconic anhydride, itaconic anhydride, alkenyl succinic anhydrides, preferably those of which the alkenyl groups contain more than 2 carbon atoms, more preferably more than 5 and, most preferably, more 30 than 7 carbon atoms. Specific examples are n-octenyl succinic anhydride,

n-dodecenyl succinic anhydride, tetrapropenyl succinic anhydride, n-hexadecenyl succinic anhydride and n-octadecenyl succinic anhydride. The alkenyl chain may be linear or branched. In addition, mixtures of alkenyl groups with different numbers of carbon atoms may also occur. Mixtures of several anhydrides are also possible, although cyclic anhydrides are preferred.

A molar excess of isocyanates may also be used, in which case NCO-terminated oligomers are formed.

In general, NCO groups are not wanted in the end product. However, NCO groups may be used in order, for example, to introduce hydrophobic or ionic structural elements.

Hydrophobic structural elements may also be obtained by reaction of NCO-terminated oligomers with monools or monofunctional amines containing  $\geq 2$  carbon atoms, more particularly  $\geq 6$ ,  $\geq 10$  or  $\geq 16$  carbon atoms. Specific examples are polyethylene/butylene containing one OH group, for example with an OH equivalent weight of 3,600 (Kraton L 1203), 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol, 10-undecen-1-ol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol, 9-cis-octadecen-1-ol, 9-trans-octadecen-1-ol, 9-cis-octadecen-1,12-diol, all-cis-9,12,-octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-octadecatrien-1-ol, 1-nonadecanol, 1-eicosanol, 9-cis-eicosen-1-ol, 5,8,11,14-eicosatetraen-1-ol, 1-heneicosanol, 1-docosanol, 13-cis-docosen-1-ol, 13-trans-docosen-1-ol. The corresponding fatty amines may also be used as hydrophobicizing structural elements.

Finally, another method of introducing ion-forming structures is to react NCO-terminated oligomers with hydroxycarboxylic acids or aminocarboxylic acids containing alkylene, alkenylene or arylene groups, as in the case of the dicarboxylic anhydrides. Examples include glycolic acid, lactic acid, caproic acid and mandelic acid and also aminocaproic acid, aminododecanoic acid, glycine, alanine and phenyl alanine.

In one preferred embodiment of the invention, a nonionic polyurethane with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least about 2,000, more particularly a nonionic polyurethane obtainable by reacting at least one polyisocyanate with at least one polyalkylene glycol with a molecular weight  
5 of at least 1,000, is used as the hotmelt adhesive.

The hotmelt adhesive may contain other additives, for example plasticizers, rheological additives, antioxidants, UV stabilizers, dyes, tackifier resins or pigments (filler).

The tackifiers used are, for example, hydrocarbon resins, more  
10 particularly C5 or C9 resins or C5-resin-modified C9 resins. In addition, resins based on pure hydrocarbon monomers, for example resins obtainable from the polymerization of mixtures of styrene,  $\alpha$ -methyl styrene and vinyl toluene, are suitable for use as tackifiers. The hydrocarbon resins mentioned may be partly or completely hydrogenated.

Also suitable for use as tackifiers are natural resins, such as balsam  
15 resin which is obtained, for example, from trees and tall oil resin which accumulates in the manufacture of paper. The natural resins may be used in the above-mentioned form as tackifiers although they may also be used after esterification with corresponding polyhydric alcohols as pentaerythritol  
20 esters, glycerol esters, diethylene glycol esters, triethylene glycol esters or methyl esters.

Polyterpene resins are also suitable as tackifiers. Terpenes accumulate in the separation of resin acids from their natural solvents and may be polymerized to polyterpene resins. The terpene-phenol resins  
25 obtainable by phenol modification from polyterpene resins are also suitable for use as tackifiers.

The additives may be present in the hotmelt adhesive either individually or in the form of a mixture of two or more of the substances mentioned. The additives should be used in a quantity not exceeding  
30 about 20% by weight (based on the hotmelt adhesive as a whole). Suitable

quantities are, for example, quantities of about 0.1 to about 15% by weight or of about 1 to about 10% by weight. In a preferred embodiment of the invention, the additives are used in quantities of, for example, about 2, 3, 4, 5, 7 or 9% by weight.

5           The polyalkylene glycol advantageously has a melt viscosity of no more than 20,000 mPa.s (Brookfield Thermocell, spindle 27, 180°C). In a preferred embodiment of the invention, however, the melt viscosity is below that value, for example about 1,000 mPa.s to about 10,000 mPa.s, for example about 2,000 to about 8,000 mPa.s. Good results are obtained, for  
10           example, with viscosities of, for example, about 5,000 to 6,000 mPa.s for a melting temperature of about 150°C (Brookfield Thermocell, spindle 27).

          The hotmelt adhesives used in the process according to the invention should generally have a viscosity which enables them to be applied by standard methods. Accordingly, the hotmelt adhesives  
15           advantageously have a viscosity (Brookfield Thermocell, spindle 27) in the range from about 400 mPa.s at 100°C to about 20,000 mPa.s at about 180°C. In a preferred embodiment of the present invention, the hotmelt adhesives have a viscosity in the above-mentioned range at a temperature of from about 120°C to about 150°C. Suitable viscosities are, for example,  
20           about 1,000 to about 15,000 mPa.s or about 3,000 to about 8,000 mPa.s.

          The process according to the invention for the production of at least two-ply paper laminates generally comprises at least one step in which hotmelt adhesive is applied to a first layer of paper and a second layer of paper is laminated onto the first layer after a certain time and spatial  
25           interval. To ensure adequate adhesion is developed between the first and second layers of paper, the hotmelt adhesive must still be sufficiently tacky at the time the second layer is laminated onto the first, i.e. it should not yet be physically cured. The period after application of the hotmelt adhesive in which the adhesive has sufficient tackiness for a second layer of paper to  
30           be laminated onto the first is referred to hereinafter as the "open time". By

“sufficiently tacky” is meant a tackiness which produces a bond between the paper layers with a peel strength of more than 0 N/cm.

At typical machine speeds of, for example, up to 600 m/min., it is generally sufficient if the hotmelt adhesive has an open time of about 0.1 to about 1 second, for example about 0.2 to about 0.5 second. If the hotmelt adhesive is only to be used when the machine has reached its full speed, an open time of the order mentioned above is generally sufficient. However, if the hotmelt adhesive is intended to lead to the bonding of at least two layers of paper during the startup phase of the machine, for example, the open time should be longer than indicated above. In that case, open times of about 1 to about 10 seconds, for example about 2 to about 8 seconds or about 4 to about 6 seconds, are advantageous.

In a preferred embodiment of the invention, the hotmelt adhesive is not pressure-sensitive, i.e. the surface of the hotmelt adhesive is no longer tacky after the end of the open time.

The hotmelt adhesive to be used in the process according to the invention is soluble in water so that a quantity of at least about 3% by weight dissolves completely in water at 20°C. By “complete dissolution” is meant the formation of a dispersion which is not tacky in the subsequent recycling process, if any, but preferably a molecularly disperse solution of the adhesive in water.

As mentioned in the foregoing, the hotmelt adhesives used in the process according to the invention are intended, for example, to simplify the recycling of already bonded paper layers into the stock circuit for the production of new paper layers. To this end, water is generally added to the already bonded layers of paper, dissolving the hotmelt adhesive and at the same time producing a fiber slurry suitable for further processing. This water generally has a temperature above the ambient temperature, for example in the range from about 25 to about 80°C. In this connection, it can happen that certain polymers suitable as hotmelt adhesives are no

longer sufficiently soluble in water at elevated temperature. The property which certain macromolecular compounds have of precipitating from a solution of the macromolecular compounds on heating is generally known as the upper critical solution temperature (UCST). This phenomenon  
5 generally manifests itself in visible clouding through the agglomeration of molecules no longer in solution.

Equally, certain macromolecular compounds can also have a lower critical solution temperature (LCST). This means that dissolved macromolecular compounds precipitate from their solution when its  
10 temperature is reduced. The solution is again clouded in this way.

Accordingly, in the interests of better observability, the term "cloud point", i.e. the point at which measurable clouding of the aqueous solution of the hotmelt adhesive can be observed, is used in the present specification. By "upper cloud point" is meant the clouding resulting from a  
15 UCST of the hotmelt adhesive whereas "lower cloud point" means the clouding resulting from an LCST.

If, for example, the hotmelt adhesive used consists of different polymers and if at least one of the polymers has a UCST and at least one of the polymers an LCST, an aqueous solution of this hotmelt adhesive has  
20 both a lower cloud point (caused by the LCST) and an upper cloud point (caused by the UCST). The cloud points are defined as the temperature at which a solution of the hotmelt adhesive clouds visibly to the eye.

In a preferred embodiment, the water-soluble hotmelt adhesive has an upper cloud point of at least about 60°C in the form of a 0.3% by weight  
25 solution. The upper cloud point of a 1% by weight solution and more particularly a 3% by weight solution is preferably 60°C.

The lower cloud point should advantageously be below about 20°C for a 0.3% by weight solution of the hotmelt adhesive. The lower cloud point of a 1% by weight solution and more particularly a 3% by weight  
30 solution is preferably below about 20°C. For example, the lower cloud

point can be about 10°C or lower, about 5°C or about 3°C for the concentrations mentioned above.

In a preferred embodiment of the invention, the hotmelt adhesives used are miscible with water in virtually any quantity, i.e. there is no  
5 miscibility gap at concentrations of at least about 10% by weight or higher, for example about 20% by weight or about 50% by weight.

The hotmelt adhesives usable in accordance with the invention are generally solid and at least partly crystalline at room temperature. The degree of crystallization varies within wide limits according to the starting  
10 materials and the crystallization conditions. For example, it is at least about 20 to about 100% and, more particularly, at least about 30%, based on the degree of crystallization of polyethylene glycol 6000 (as measured by DSC). The hotmelt adhesives have a melting point of at least about 60°C or even, for example, about 70°C to about 100°C providing the melt  
15 has the required viscosities at the application temperature.

Even 100% amorphous systems may be used. However, their glass transition temperature ( $T_g$ ) should be at least about 30°C and preferably at least about 50°C.

The hotmelt adhesive is generally applied to the paper layers in  
20 molten form by conventional methods. Suitable methods of application are, for example, application by rollers, slot dies and spray nozzles.

If the hotmelt adhesive is applied by roller, only very high weights per unit area of adhesive can generally be achieved. Accordingly, roller application is normally used for firmly bonding the individual paper layers.  
25 Hotmelt adhesives suitable for application by roller are, for example, those with a melt viscosity at about 120 to about 150°C (Brookfield Thermocell, spindle 27) in the range from about 1,000 to about 6,000 mPa.s and more particularly in the range from about 2,000 to about 3,000 mPa.s. Moisture-tackifiable materials, for example, can be produced by roller application.

30 "Moisture-tackifiable" materials in the context of the invention are

understood to be materials which can be converted by moistening into self-adhesive systems. Such materials generally include materials which, on one side at least, have a layer which can be tackified by moistening with water and applied, for example, to a second material. After evaporation of the water, the materials adhere to one another. Examples of such materials are stamps, envelopes, labels and the like.

If the hotmelt adhesive is applied through a slot die, a hotmelt adhesive with a melt viscosity at about 120 to about 150°C (Brookfield Thermocell, spindle 27) in the range from about 400 to about 20,000 and more particularly in the range from about 600 to about 5,000 mPas is generally used for this purpose.

Application of the hotmelt adhesive by a spray nozzle is preferred for bonding tissues, the adhesive not being applied over the whole surface. The bonding of tissues can be carried out both by atomizing and by non-atomizing spray nozzles ("spin spraying").

Atomizing spray nozzles generally require a hotmelt adhesive which has a melt viscosity at about 120 to about 150°C (Brookfield Thermocell, spindle 27) in the range from about 400 to about 10,000 and more particularly in the range from about 600 to about 5,000 mPas. Non-atomizing spray nozzles require hotmelt adhesives with a slightly higher viscosity in order to guarantee the necessary filament cohesion, for example hotmelt adhesives with a melt viscosity at about 120 to about 150°C (Brookfield Thermocell, spindle 27) in the range from about 3,000 to about 10,000 mPa.s.

The present invention also relates to a process for the production of moisture-tackifiable materials in which a hotmelt adhesive with a solubility in water at about 20°C of at least about 3% by weight is applied to a material, more particularly to paper. The hotmelt adhesive is applied by spraying or rolling, more particularly using a roller.

The present invention also relates to the use of polyalkylene glycol

with a molecular weight of at least 1,000 and a solubility in water at about 20°C of at least about 3% by weight as a hotmelt adhesive, more particularly for the production of at least two-ply hygiene papers or moisture-tackifiable materials.

- 5           The present invention also relates to the use of a nonionic polyurethane with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least 2,000 as a hotmelt adhesive, more particularly for the production of at least two-ply hygiene papers or moisture-tackifiable materials.

- The process according to the invention is illustrated by the following  
10   Examples.

### Examples

#### Production of the hotmelt adhesives

#### 15   Example 1

- 97.3 parts by weight of polyethylene glycol with an OH value of 19 (PEG 6000) were freed from water for 2 hours at 90°C/1 mbar pressure. After addition of 2.7 parts by weight of TMXDI, the reaction temperature was increased under nitrogen to 140°C. After a reaction time of about 2  
20   hours, the NCO value was 0%. The substance had a melt viscosity of ca. 5,500 mPa.s at 150°C.

#### Examples 2 to 5

- The polyurethanes listed in Table 1 below were produced in the  
25   same way as described in Example 1.

Example No.	Composition	Parts by weight	Melt viscosity [mPa.s]
2	PEG 12000/TMXDI	98.8:1.2	39,400 (150°C)
3	PEG 12000/octadecane-1,12- diol/TMXDI	91.1:4.6:4.3	40,000 (150°C)
4	PEG 12000/octadecane-1,12- diol/TMXDI	90.9:4.6:4.5	71,000 (120°C)
5	PEG 1550/TMXDI	86.6:13.4	8,500 (150°C)
6	PEG 3000/octadecane-1,12- diol/TMXDI	86.4:4:9.6	12,800 (150°C)
7	PEG 3000/octadecane-1,12- diol/TMXDI	89.5:2:8.5	18,000 (150°C)
8	PEG 6000/octadecane-1,12- diol/TMXDI	89.1:4.1:6.8	16,000 (150°C)

**CLAIMS**

1. A process for the production of at least two-ply paper laminates, characterized in that a water-soluble hotmelt adhesive is applied to a first layer of paper and at least a second layer of paper is laminated onto the adhesive side of the first layer, the solubility of the hotmelt adhesive in water at 20°C being at least 3% by weight.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that a 0.3% by weight solution of the hotmelt adhesive in water has an upper cloud point of at least 60°C.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the hotmelt adhesive has a melt viscosity (Brookfield Thermocell, spindle 27) of 400 to 20,000 mPa.s at a temperature of 100 to 180°C.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the hotmelt adhesive has an open time of at least 0.2 second.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the hotmelt adhesive has a crystallinity (as measured by DSC) of at least about 20% of the value measured for polyethylene glycol with a molecular weight ( $M_n$ ) of 6,000.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that a polyalkylene glycol with a molecular weight ( $M_n$ ) of 1,000 to 100,000 is used as the hotmelt adhesive.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that at least one nonionic polyurethane with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least 2,000 or a polyester with a molecular weight of at least about 3,000 is used as the hotmelt adhesive.
8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the nonionic polyurethane is obtainable by reacting at least one polyisocyanate with at least one polyalkylene glycol with a molecular weight of at least 1,550.
9. The use of polyalkylene glycol with a molecular weight at least 1,000 and a solubility in water at 20°C of at least 3% by weight as a hotmelt

adhesive.

10. The use of a nonionic polyurethane with a molecular weight ( $M_n$ ) of at least 2,000 as a hotmelt adhesive.

11. The use claimed in claim 9 or 10, characterized in that the hotmelt  
5 adhesive is used in the production of at least two-ply hygiene papers or in the production of moisture-tackifiable materials.